

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-112742

(43)Date of publication of application : 23.05.1987

(51)Int.Cl.

C22C 5/06

B41M 5/26

G02F 1/19

G11B 7/24

(21)Application number : 60-250804

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 11.11.1985

(72)Inventor : IKUTA ISAO

KATO YOSHIMI

MINEMURA TETSUO

ANDO HISASHI

(54) SPECTRAL REFLECTIVITY VARIABLE ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a spectral reflectivity variable alloy which permits recording and erasing as a recording medium for information by incorporating a prescribed ratio each of Zn, Be, Al, and further specific elements including rare earths into Ag which is an essential component.

CONSTITUTION: This alloy consists of Ag as the essential component and contains, by weight, 30W46% Zn,  $\leq 10\%$  Be,  $\leq 2.5\%$  Al and  $\leq 15\%$   $\geq 1$  kinds among 1A, 2A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8, 1B, 2B, 3B, 4B, 5B groups, and rare earths. This alloy has different crystal structures in high- and low-temp. states. The quickly cooled crystal structure is obtd. by quick cooling from a high-temp. and further the phase formed by the quick cooling is changed to the crystal structure in the low-temp. state by the heating at a prescribed temp. Since the color or spectral reflectivity by the crystal-crystal phase transfer can be reversibly changed, the above-mentioned alloy is effectively usable as the medium for information recording, display, sensor, etc., for which light and heat energy is used.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-112742

⑪ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)5月23日

C 22 C 5/06  
B 41 M 5/26  
G 02 F 1/19  
G 11 B 7/24

Z-7730-4K  
7447-2H  
7204-2H  
A-8421-5D

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑭ 発明の名称 分光反射率可変合金

⑮ 特 願 昭60-250804

⑯ 出 願 昭60(1985)11月11日

⑰ 発 明 者	生 田 勲	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者	加 藤 義 美	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者	峯 村 哲 郎	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 発 明 者	安 藤 寿	日立市久慈町4026番地	株式会社日立製作所日立研究所内
⑰ 出 願 人	株式会社日立製作所	東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地	
⑰ 代 理 人	弁理士 小川 勝男	外2名	

## 明 細 書

発明の名称 分光反射率可変合金

## 特許請求の範囲

1. 銀を主成分とし、重量で亜鉛30～46%、ベリリウム10%以下及びアルミニウム2.5%以下と1A、2A、4A、5A、6A、7A、8、1B、2B、3B、4B、5B族、希土類の1種または2種以上を合計で15%以下を含む合金からなることを特徴とする分光反射率可変合金。

## 発明の詳細な説明

## 〔発明の利用分野〕

本発明は新規な分光反射率可変合金及び記録材料に係り、特に光・熱エネルギーが与えられることにより合金の結晶構造の変化にともなう分光反射率変化を利用した情報記録、表示、センサ等の媒体に使用可能な分光反射率可変合金に関するものである。

## 〔発明の背景〕

近年、情報記録の高密度化、デジタル化が進むにつれて種々の情報記録再生方式の開発が進めら

れている。特にレーザの光エネルギーを情報の記録、消去、再生に利用した光ディスクは工業レアメタル№80、1983(光ディスクと材料)に記載されているように磁気ディスクに比べ、高い記録密度が可能であり、今後の情報記録の有力な方式である。このうち、レーザによる再生装置はコンパクト・ディスク(CD)として実用化されている。一方、記録可能な方式には追記型と書き換え可能型の大きく2つに分けられる。前者は1回の書き込みのみが可能であり、消去はできない。後者はくり返しの記録、消去が可能な方式である。追記型の記録方法はレーザ光により記録部分の媒体を破壊あるいは形成して凹凸をつけ、再生にはこの凹凸部分でのレーザ光の干渉による光反射量の変化を利用する。この記録媒体にはTeやその合金を利用して、その溶解、昇華による凹凸の成形が一般的に知られている。この種の媒体では毒性など若干の問題を含んでいる。書き換え可能型の記録媒体としては光磁気材料が主流である。この方法は光エネルギーを利用してキュリー点ある

いは補償点温度付近で媒体の局所的な磁気異方性を反転させ記録し、その部分での偏光入射光の磁気フアラデー効果及び磁気力効果による偏光面の回転量にて再生する。この方法は書き換え可能型の最も有望なものとして数年後の実用化を目指し精力的な研究開発が進められている。しかし、現在のところ偏光面の回転量の大きな材料がなく多層膜化などの種々の工夫をしてもS/N, C/Nなどの出力レベルが小さいという大きな問題がある。その他の書き換え可能型方式として記録媒体の非品質と結品質の可逆的相変化による反射率変化を利用したものがある。例えばNational Technical Report Vol 29, No 5 (1983) に記載TeO<sub>x</sub>に少量のGeおよびSnを添加した合金がある。

しかし、この方式は非品質相の結晶化温が低く、常温における相の不安定さがディスクの信頼性に結びつく大きな問題点である。

一方、色調変化を利用した合金として、特開昭57-140845がある。この合金は(12~15)

46%, ベリリウム10%以下及びアルミニウム2.5%以下と1A, 2A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8, 1B, 2B, 3B, 4B, 5B族, 希土類の1種または2種以上を合計で15%以下を含む合金からなることを特徴とする分光反射率可変合金。

本発明は、固体状態で室温より高い第1の温度(高温)及び第1の温度より低い温度(低温)状態で異なった結晶構造を有する合金において、該合金は前記高温からの急冷によつて前記低温における非急冷による結晶構造と異なる結晶構造を有することを特徴とする分光反射率可変合金にある。

本発明合金は固相状態での加熱冷却処理により、同一温度で少なくとも2種の分光反射率を有し、可逆的に分光反射率を変えらることのできるものである。すなわち、本発明に係る合金は固相状態で少なくとも2つの温度領域で結晶構造の異なった相を有し、それらの内、高温相を急冷した状態と非急冷の標準状態の低温相状態とで分光反射率が異なり、高温相温度領域での加熱急冷と低温相温

度領域での加熱急冷により分光反射率が可逆的に変化するものである。

wt% Al - (1~5) wt% Ni - 残Cuよりなる合金でマルテンサイト変態温度を境にして、赤から黄金色に可逆的に変化することを利用したものである。マルテンサイト変態は温度の低下に伴なつて必然的に生ずる変態のため、マルテンサイト変態温度以上に保持した状態で得られる色調はマルテンサイト変態温度以下にもつてくることはできない。また逆にマルテンサイト変態温度以下で得られる色調のものをマルテンサイト変態温度以上にすると、変態をおこして別の色調に変化してしまう。したがつて、マルテンサイト変態の上下でおこる2つの色調は同一温度で同時に得ることはできない。したがつてこの原理では記録材料として適用することはできない。

#### (発明の目的)

本発明の目的は、同一温度で部分的に異なつた分光反射率を保持することのできる分光反射率可変合金を提供するにある。

#### (発明の概要)

本発明は銀を主成分とし、重量で亜鉛30~

度領域での加熱冷却により分光反射率が可逆的に変化するものである。

本発明合金の可逆的反射率の変化についてその原理を第1図を用いて説明する。図中の(1)組成の合金を例にとる。この合金は平衡状態で $\beta$ 相である。この相の色は銀白色であり、分光反射率においてもそれに対応した曲線が得られる。この合金を高温相である $\beta$ 相安定温度領域( $T_1$ )まで加熱後急冷すると $\beta$ 相が過冷し、しかも規則化した結晶構造を持つ $\beta'$ 相となる。この過冷状態の合金の色調はピンク色となり、分光反射率も $\beta$ 相状態とは大きく異なる。この合金を $\beta$ 相安定温度領域( $T_2$ 以下)で加熱する( $T_2$ )は $\beta'$ は $\beta$ 相に変態し、それに伴い合金の色調もピンク色から銀白色へ可逆的に変化し分光反射率も元に戻る。以後、この過程を繰返すことができる。以上の分光反射率変化を情報の記録、再生、消去に適用できる。本発明は異種結晶相間の相転移による反射率や色調の変化を利用した記録材料として有効である。

再生は $T_1$ 温度であり一般に室温である。 $T_1$ で $\beta'$ 相の銀白色の材料に選択的にエネルギーを加え $T_2$ まで加熱後急冷する。するとその部分は $\beta'$ 相となりピンク色に変色する。これが記録に相当する。この部分を他の部分と比較することによって記録部を再生することができる。このピンク色に変色した部分に先と異なつた密度のエネルギーを加え、 $T_2$ まで加熱冷却することにより、 $\beta'$ から $\beta$ に相変態し銀白色にもどる。これが記録の消去に相当する。上記の記録、再生、消去過程は全く逆の色調変化によつても可能である。すなわち、 $\beta'$ 相のピンク色に $\beta'$ を相変態を利用して銀白色で記録する。これをピンク色と区別して再生する。さらに $\beta$ 相を $\beta'$ 相にすることにより消去することができる。

上記のエネルギーとしては一般的に電磁波などが適している。具体的には、各種レーザ光、電子ビームなども良好である。再生には分光反射率において差が見られる波長のどの値の光でもよい。すなわち、紫外から赤外領域までのレーザ、ラン

ム、オスミウム、ニッケル、パラジウム、白金、1B族は銅、金、2B族はカドミウム、3B族はホウ素、ガリウム、インジウム、4B族は炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、5B族はリン、アンチモン、ビスマス、希土類としてはイットリウム、ランタン、セリウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ルテチウムが特に好ましい。

ム、オスミウム、ニッケル、パラジウム、白金、1B族は銅、金、2B族はカドミウム、3B族はホウ素、ガリウム、インジウム、4B族は炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、5B族はリン、アンチモン、ビスマス、希土類としてはイットリウム、ランタン、セリウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ルテチウムが特に好ましい。

(合金組成)

本発明合金は、高温及び低温状態で異なつた結晶構造を有するもので、高温からの急冷によつてその急冷された結晶構造が形成されるものでなければならぬ。更に、この急冷されて形成された相は所定の温度での加熱によつて低温状態での結晶構造に変化するものでなければならぬ。

これらの観点から、銀を主成分とし、重量でZn 30~46%、Be 10%以下、及びAg 2.5%以下の合金組成が望ましい。BeはAg-Zn二元系において、Zn量が36%以下では $\beta'$ 相(ピンク色)が経時変化により $\beta' \rightarrow \beta$ 相になり、ピンク色が銀白色化してしまい問題になる。これがBeを添加することにより、経時変化を防止できる効果がある。Beの量としては1.5~8%が特に好ましい。またAgは $\beta$ 相の温度を高める効果がある。すなわち、Ag-Zn二元系では加熱急冷によりピンク色に変化する境界温度

ム、オスミウム、ニッケル、パラジウム、白金、1B族は銅、金、2B族はカドミウム、3B族はホウ素、ガリウム、インジウム、4B族は炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、5B族はリン、アンチモン、ビスマス、希土類としてはイットリウム、ランタン、セリウム、サマリウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ルテチウムが特に好ましい。

(ノンバルクとその製造方法)

本発明合金は反射率の可変性を得るために材料の加熱急冷によつて過冷相を形成できるものが必要である。高速で情報の製作及び記憶させるには材料の急熱急冷効果の高い熱容量の小さいノンバルクが望ましい。即ち、所望の微小面積に対して投入されたエネルギーによつて実質的に所望の面積部分だけが深さ全体にわたつて基準となる結晶構造と異なる結晶構造に変り得る容積を持つノンバルクであることが望ましい。従つて、所望の微小面積によつて高密度の情報を製作するには、熱容量の小さいノンバルクである箔、膜、細線ある

は275℃であり、ピンク色から銀白色にかわる温度は135℃であり、その差は140℃である。この温度差は大きいほど消去(ピンク色 $\rightarrow$ 銀白色)の際、有利になる。Agの添加により消去温度は変化しないが、記録温度(銀白色 $\rightarrow$ ピンク色)を高め、記録、消去の温度差を大にする効果がある。Agの量としては2.5%以下が好ましく、これ以上になると色調が薄れてくる。

さらに、高温の金属間化合物が安定で分光反射率の変化温度、すなわち固相変態点を用途によつて任意にコントロールする点からは1A, 2A, 4A, 5A, 6A, 7A, 8, 1B, 2B, 3B, 4B, 5B族元素及び希土類の1種または2種以上の元素を合計で15重量%以下を含む合金が良好である。具体的には1A族の元素としてリチウム、2A族はマグネシウム、カルシウム、4A族はジルコニウム、ハフニウム、5A族はバナジウム、ニオブ、タンタル、6A族はクロム、モリブデン、タングステン、7A族はマンガン、8族はコバルト、ロジウム、イリジウム、鉄、ルテニウ

いは粉末等が望ましい。記録密度として、 $20 \text{ M/gビット/cm}$ 以上となるような微小面積での情報の製作には $0.01 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の膜厚とするのがよい。一般に金属間化合物は塑性加工が難しい。従つて、箔、膜、細線あるいは粉末にする手法として材料を気相あるいは液相から直接急冷固化させて所定の形状にすることが有効である。これらの方法にはPVD法（蒸着、スパッタリング法等）、CVD法、溶湯を高速回転する高熱伝導性を有する部材からなる、特に金属ロール円周面上に注湯して急冷凝固させる溶湯急冷法、電気メッキ、化学メッキ法等がある。膜あるいは粉末状の材料を利用する場合、基板上に直接形成するか、塗布して基板上に接着することが効果的である。塗布する場合、粉末を加熱しても反応などを起こさないバインダーがよい。また、加熱による材料の酸化等を防止するため、材料表面、基板上に形成した膜あるいは塗布層表面をコーティングすることも有効である。

箔又は細線は溶湯急冷法によつて形成するのが

好ましく、厚さ又は直径 $0.1 \text{ mm}$ 以下が好ましい。特に $0.1 \mu\text{m}$ 以下の結晶粒径の箔又は細線を製造するには $0.05 \text{ mm}$ 以下の厚さ又は直径が好ましい。

粉末は、溶湯を気体又は液体の冷媒とともに噴霧させて水中に投入させて急冷するガイアトマイズ法によつて形成させることが好ましい。その粒径は $0.1 \text{ mm}$ 以下が好ましく、特に粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下の超微粉が好ましい。

膜は前述の如く蒸着、スパッタリング、CVD電気メッキ、化学メッキ等によつて形成できる。特に、 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の膜厚を形成するにはスパッタリングが好ましい。スパッタリングは目標の合金組成のコントロールが容易にできる。

#### (組織)

本発明合金は、高温及び低温において異なる結晶構造を有し、高温からの急冷によつて高温における結晶構造を低温で保持される過冷相の組成を有するものでなければならない。高温では不規則格子の結晶構造を有するが、急冷相は一例として

規則格子を有する金属間化合物が好ましい。光学の性質を大きく変化させることのできるものとして本発明合金はこの金属間化合物を主に形成する合金が好ましく、特に合金全体が金属間化合物を形成する組成が好ましい。この金属間化合物は電子化合物と呼ばれ、特に $3/2$ 電子化合物（平均外殻電子濃度 $e/a$ が $3/2$ ）の合金組成付近のものが良好である。

また、本発明合金は固相変態、特に共析変態又は包析変態を有する合金組成が好ましく、その合金は高温からの急冷と非急冷によつて分光反射率の差の大きいものが得られる。

本発明合金は超微細結晶粒を有する合金が好ましく、特に結晶粒径は $0.1 \mu\text{m}$ 以下が好ましい。即ち、結晶粒は可視光領域の波長の値より小さいのが好ましいが、半導体レーザー光の波長の値より小さいものでもよい。

また、基板上に形成された膜の熱容量を低減させることから、その膜を記録単位の最小程度の大きさにエッチングなどにより区切ることができる。

#### (特性)

本発明の分光反射率可変合金及び記録材料は、可視光領域における分光反射率を同一温度で少なくとも2種類形成させることができる。即ち、高温からの急冷によつて形成された結晶構造（組織）を有するものの分光反射率が非急冷によつて形成された結晶構造（組織）を有するものの分光反射率と異なっていることが必要である。

また、急冷と非急冷によつて得られるものの分光反射率の差は5%以上が好ましく、特に10%以上有することが好ましい。分光反射率の差が大きければ、目視による色の識別が容易であり、後で記載する各種用途において顕著な効果がある。

分光反射させる光源として、電磁波であれば可視光以外でも使用可能であり、赤外線、紫外線なども使用可能である。

本発明合金のその他の特性として、電気抵抗率、光の屈折率、光の偏光率、光の透過率なども分光反射率と同様に可逆的に変えることができ、信号、文字、図形、記号等の各種情報の記録、再生、消

去表示、センサー等の再生、検出手段として利用することができる。

分光反射率は合金の表面あらさ状態に関係するので、前述のように少なくとも可視光領域において10%以上有するように少なくとも目的とする部分において鏡面になっているのが好ましい。

#### (用途)

本発明合金は、加熱急冷によつて部分的又は全体に結晶構造の変化による電磁波の分光反射率、電気抵抗率、屈折率、偏光率、透過率等の物理的又は電気的特性を変化させ、これらの特性の変化を利用して記録、表示、センサー等の素子に使用することができる。

情報等の記録の手段として、電圧及び電流の形で電気エネルギー、電磁波(可視光、輻射熱、赤外線、紫外線、写真用閃光ランプの光、電子ビーム、陽子線、アルゴンレーザ、半導体レーザ等のレーザ光線、熱等)を用いることができ、特にその照射による分光反射率の変化を利用して光ディスクの記録媒体に利用するのが好ましい。光デ

非加熱部分との反射率が500nm又は800nm付近の波長において最も大きいので、このような波長を有するレーザ光を再生に用いるのが好ましい。記録、再生には同じレーザ源が用いられ、消去に記録のものよりエネルギー密度を小さくした他のレーザ光を照射するのが好ましい。

また、本発明合金を記録媒体に用いたディスクは情報が記録されているか否かが目視で判別できる大きなメリットがある。

表示として、特に可視光での分光反射率を部分的に変えることができるので塗料を使用せずに文字、図形、記号等を記録することができ、それらの表示は目視によつて識別することができる。また、これらの情報は消去することができ、記録と消去のくり返し使用のほか、永久保存も可能である。その応用例として時計の文字盤、アクセサリなどがある。

センサーとして、特に可視光での分光反射率の変化を利用する温度センサーがある。予め高温相に要する温度が分っている本発明の合金を使用した

ディスクには、デジタルオーディオディスク

(DAD又はコンパクトディスク)、ビデオディスク、メモリーディスクなどがあり、これらに使用可能である。本発明合金を光ディスクの記録媒体に使用することにより再生専用型、追加記録型、書換型ディスク装置にそれぞれ使用でき、特に書換型ディスク装置においてきわめて有効である。

本発明合金を光ディスクの記録媒体に使用した場合の記録及び再生の原理の例は次の通りである。先ず、記録媒体を局部的に加熱し該加熱後の急冷によつて高温領域での結晶構造を低温領域で保持させて所定の情報を記録し、又は高温相をベースとして、局部的に加熱して高温相中に局部的に低温相によつて記録し、記録部分に光を照射して加熱部分と非加熱部分の光学的特性の差を検出して情報を再生することができる。更に情報として記録された部分を記録時の加熱温度より低い温度又は高い温度で加熱し記録された情報を消去することができる。光はレーザ光線が好ましく、特に短波長レーザが好ましい。本発明の加熱部分と

センサーを測定しようとする温度領域に保持し、その過冷によつて過冷相を保持させることによつておおよその温度検出ができる。

#### (製造法)

本発明は、固体状態で室温より高い第1の温度と該第1の温度より低い第2の温度とで異なつた結晶構造を有する前述した化学組成の合金表面の一部に、前記第1の温度より急冷して前記第2の温度における結晶構造と異なる結晶構造を有する領域を形成し、前記急冷されて形成された結晶構造を有する領域と前記第2の温度での結晶構造を有する領域とで異なつた分光反射率を形成させることを特徴とする分光反射率可変合金の製造法にある。

更に、本発明は固体状態で室温より高い第1の温度と該第1の温度より低い第2の温度で異なつた結晶構造を有する前述した化学組成の合金表面の全部に、前記第1の温度から急冷して前記第2の温度における結晶構造と異なる結晶構造を形成させ、次いで前記合金表面の一部を前記第2の温

度に加熱して前記第2の温度における結晶構造を有する領域を形成し、前記急冷されて形成された結晶構造を有する領域と前記第2の温度における結晶構造を有する領域とで異なつた分光反射率を形成させることを特徴とする分光反射率可変合金の製造法にある。

第1の温度からの冷却速度は $10^2$ ℃/秒以上、より好ましくは $10^3$ ℃/秒以上が好ましい。

(発明の実施例)

#### 実施例1

Ag-35Zn-A1合金及びAg-35Zn-1A1-Ba(wt%)合金を溶湯急冷法により箔状に成形してその色調変化、分光反射率などを調べた。上記合金をアルゴン雰囲気中で溶解し、約4mmφの棒状に凝固させた。これを5~10g程度の重さに切断し、溶湯急冷用母合金とした。

溶湯急冷法には一般に知られる単ロール型装置を用いた。石英製のノズルに母合金を装入し再溶解し、高速で回転するロール(300mmφ)外周上に注湯し厚さ50μm幅5mmの上記合金箔を作

製した。この箔を電気炉により各温度2分加熱後水冷して箔の色変化及び光反射率を測定した。第2図は加熱急冷したAg-35Zn-A1合金箔の色変化を示す。●印はピンク色であり○印は銀白色である。

第3図はピンク色になつた箔を250℃以下の各温度で3分熱処理後空冷した時の箔の色を示す。A1を含有しないAg-35%Zn合金のピンク色から銀白色へ変化する温度はおおよそ135℃であるが、この温度はA1が添加されても変化しない。以上の色調変化は高温からの急冷によるピンク色がβ'相によるもの、ピンク色から銀白色の変化はβ'→γ変態によるものであると考えられる。

第4図はAg-35%Zn-1%A1合金箔の50h経過後の分光反射率を示す。450及び600nm波長領域を除いて顕著な反射率差が認められる。以上のようなピンク色と銀白色との色変化は350℃及び200℃の加熱急冷を繰返すことにより可逆的に変化し、それに伴い分光反射

率もほぼ可逆的に変化した。

また、銀白色にした箔をライターなどで局部的に加熱急冷してやると、その部分のみがピンク色となり、その色の境界は非常に明瞭であつた。さらに逆にピンク色の箔を局部加熱してやると一部は銀白色になつた。

第5図は830nm波長領域におけるAg-35%Zn-1%A1合金と本発明のAg-35%Zn-1%A1-5%Ba合金箔の経時変化にともなうピンク色に変化させた箔と銀白色に変化させた箔の分光反射率の差を示したものである。Baが含有しないAg-35%Zn-1%A1合金の場合は時間(100h後)の経過とともに分光反射率の差が小さくなる。これは加熱急冷によりβ'相(ピンク色)になつたものが時間とともにピンク色から銀白色に変化するため、銀白色に変化させた箔との分光反射率の差が小さくなるためである。一方、本合金にBaを添加したAg-35%Zn-1%A1-5%Ba合金は経時変化がなくBaによる効果が出てくる。以上のように

本発明合金はA1による記録温度の上昇と、Baの添加により経時変化を防止した新規な合金系である。

#### 実施例2

Ag-35%Zn-1%A1-5%Ba合金をアルゴン雰囲気中で溶解し、約120mmφの円筒状に凝固させた。これから厚さ5mm、直径100mmφの円板を切り出し、スパッタ蒸着用のターゲットとした。

スパッタ蒸着法としてはDC-マグネトロン型を使用し基板には約26mmφ、厚さ1.2mmの硬質ガラスを用い、基板温度200℃、スパッタパワー150mWの条件で上記合金を約80nm厚さスパッタ蒸着した。ガスには20mTorrのArを使用した。膜面にはさらにRF-スパッタによりAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>またはSiO<sub>2</sub>を約20nm厚さに保護膜として蒸着させた。

スパッタ蒸着状態では膜は銀白色であつた。これを基板ごと350℃で2分熱処理後水冷するとピンク色になつた。これをさらに200℃で同条



件で熱処理すると銀白色に戻った。このようにスパッタ膜においても箔同様の色変化を示した。

### 实施例 3

実施例 2 と同様な方法で作製した  $\text{Ag}-35\%$   $\text{Zn}-1\%$   $\text{Al}-5\%$   $\text{Be}$  合金スパッタ膜にレーザ光による記録，再生，消去を実施した。レーザ光としては半導体レーザ（波長  $830\text{nm}$ ）もしくは  $\text{Ar}$  レーザ（波長  $488\text{nm}$ ）を用いた。レーザ光のパワーを膜面で  $10\sim 50\text{mW}$ ，ビーム径を約  $1\mu\text{m}$  から  $10\mu\text{m}$  程度まで変え、銀白色の膜面上を走査させた結果、ピンク色に変色した線を描くことができた。この線幅はレーザ出力により、約  $1\mu\text{m}$  から  $20\mu\text{m}$  まで変化できた。このような線を何本か書き、半導体レーザを線を横切るように走査させると反射率変化により、約  $20\%$  の直流電圧レベルの変化として色変化を電気信号に変えることができた。

このように描いた線は膜全体を200℃近くまで加熱するか、パワー密度の低いレーザ光で走査することにより元の銀白色に容易に戻すことがで

きた。

(發明の效果)

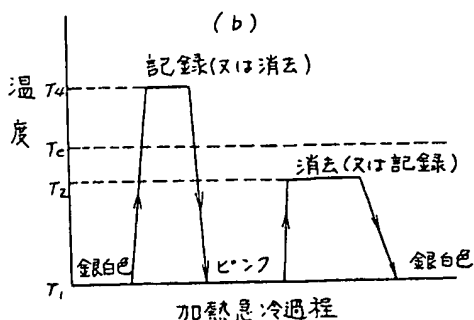
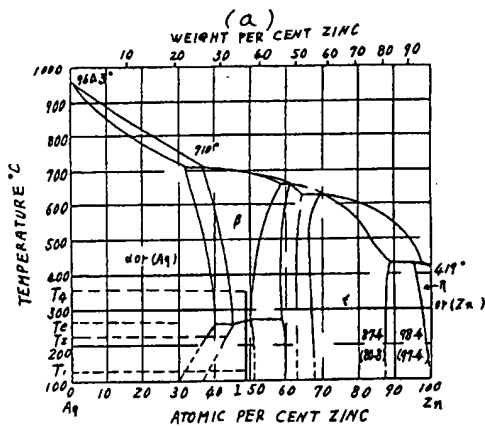
本発明によれば、結晶—結晶相間転移による色もしくは分光反射率を可逆的に変化させることができるので、情報の記録媒体として記録及び消去ができる顕著な効果が得られる。

### 図面の簡単な説明

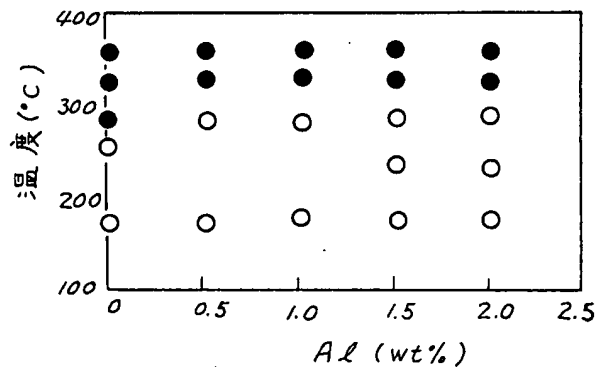
第1図(a)はAg-Zn二元系平衡状態図、第1図(b)は本発明の分光反射率可変合金の実施例の加熱急冷過程による記録及び消去の原理を示す説明図、第2図及び第3図はそれぞれ本発明の分光反射率可変合金の実施例の溶湯急冷Ag-Zn-Al合金箱の熱処理による色変化を示す説明図、第4図はピンク色(350℃2分水冷)及び銀白色(350℃2分水冷→200℃2分空冷)化したAg-35%Zn-1%Al合金箱の分光反射率を示す説明図、第5図はAg-35%Zn-1%Al合金とAg-35%Zn-1%Al-5%Be合金の経時変化にともなう分光反射率差の変化を示す説明図である。

代理人 弁理士 小川勝男

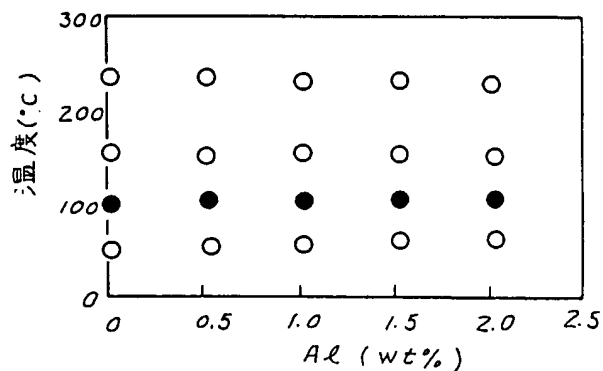
第 1 回



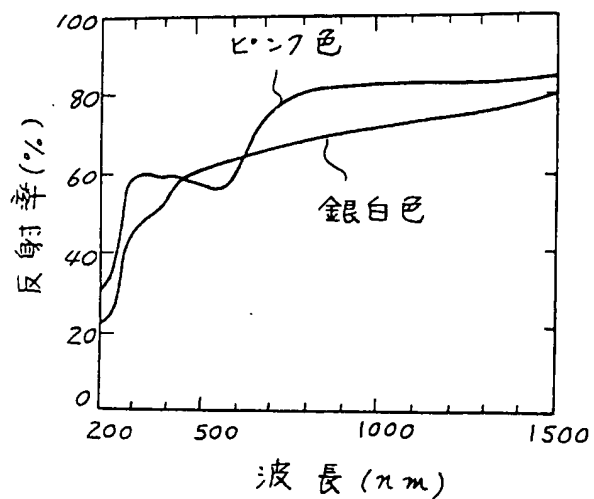
第2回



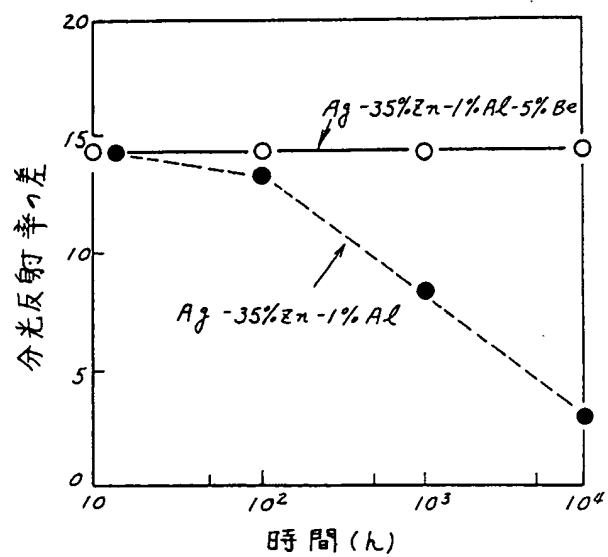
第3回



第4図



第5図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**